



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09186363 A**

(43) Date of publication of application: 15 . 07 . 97

(51) Int. Cl. **H01L 33/00**  
**// H01S 3/18**

(21) Application number: **07341692**(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**

(22) Date of filing: 27 . 12 . 95

(72) Inventor: **SUGAWARA HIDETO**  
**ISHIKAWA MASAYUKI**

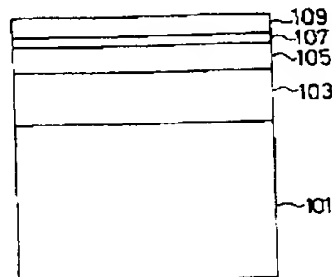
(54) **SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT**  
**AND FABRICATION THEREOF**

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a semiconductor light emitting element in which the composition of InGaN and the characteristics, e.g. thickness of film, are stabilized in lamination by inserting a third layer of a material shown by a compositional formula between first and second layers.

SOLUTION: A GaN layer 103 is formed on one major surface of a sapphire substrate 101 followed by formation of a laminate where a third layer 107 of a material shown by a compositional formula  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) is inserted between a first layer 105 of a material shown by a compositional formula  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) and a second layer 109 of a material shown by a compositional formula  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ). This structure realizes a lamination where the composition of InGaN and the characteristics, e.g. thickness of film, are stabilized.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-186363

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C

// H 0 1 S 3/18

H 0 1 S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平7-341692

(22) 出願日

平成7年(1995)12月27日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 菅原 秀人

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝川崎事業所内

(72) 発明者 石川 正行

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝川崎事業所内

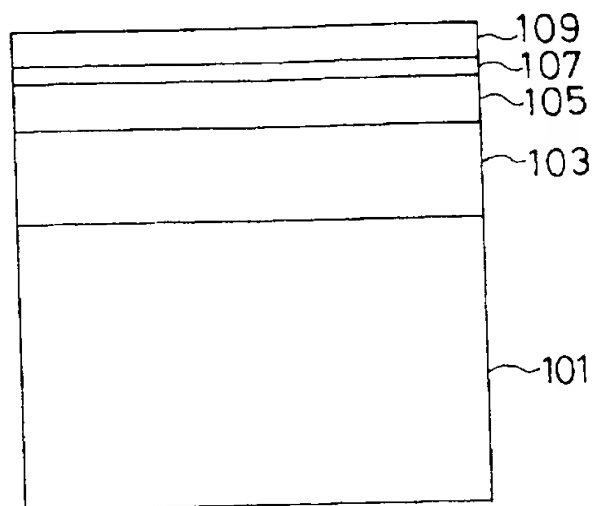
(74) 代理人 弁理士 三好 秀和 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 半導体発光素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 この発明は、InAlGa<sub>N</sub>層上にそれよりも成長温度が高いGa<sub>N</sub>層を積層したヘテロ構造の形成において、InAlGa<sub>N</sub>層の組成や膜厚などの特性を安定に積層することができ、かつInAlGa<sub>N</sub>層を活性層とした半導体発光素子及びその製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 この発明は、InAlGa<sub>N</sub>層上にその成長温度よりも高い成長温度のGa<sub>N</sub>層を積層する際に、InAlGa<sub>N</sub>層の直上に再昇温保護Ga<sub>N</sub>層を設けることにより、InAlGa<sub>N</sub>層の結晶特性を変化させずにInAlGa<sub>N</sub>層上にその成長温度よりも高い成長温度のGa<sub>N</sub>層を積層することができるように構成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に組成式  $\text{In}_x \text{Al}_y \text{Ga}_{1-x-y} \text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) で表される材料で構成された複数の層を順次積層して成る半導体発光素子であって、少なくとも、組成式  $\text{In}_x \text{Al}_y \text{Ga}_{1-x-y} \text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) で表される材料で構成された第1の層上に組成式  $\text{In}_x \text{Al}_y \text{Ga}_{1-x-y} \text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) で表される材料で構成された第2の層が積層されている半導体発光素子において、前記第1の層と前記第2の層の間には、組成式  $\text{In}_x \text{Al}_y \text{Ga}_{1-x-y} \text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) で表される材料で構成された第3の層を有することを特徴とする半導体発光素子。

【請求項2】 前記第3の層は、前記第1の層及び前記第2の層の成長温度よりも低い温度で形成され、少なくとも一部はアモルファス状であることを特徴とする請求項1記載の半導体発光素子。

【請求項3】 前記第1の層が  $\text{InAlGaN}$  層、前記第2の層及び前記第3の層が  $\text{GaN}$  層であることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体発光素子。

【請求項4】 基板上に組成式  $\text{In}_x \text{Al}_y \text{Ga}_{1-x-y} \text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) で表される材料で構成された複数の層を順次積層する半導体発光素子の製造方法であって、少なくとも、組成式  $\text{In}_x \text{Al}_y \text{Ga}_{1-x-y} \text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) で表される材料で構成された第1の層上に組成式  $\text{In}_x \text{Al}_y \text{Ga}_{1-x-y} \text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) で表される材料で構成された第2の層を積層する半導体発光素子の製造方法において、 $1000^\circ\text{C}$ 以上の温度で、前記第1の層を形成する工程と、

前記第1の層の成長温度よりも低い温度で、組成式  $\text{In}_x \text{Al}_y \text{Ga}_{1-x-y} \text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) で表される材料で構成された第3の層を前記第1の層上に形成する工程と、

$1000^\circ\text{C}$ 以上の温度で、前記第2の層を前記第3の層上に形成する工程とを有することを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

【請求項5】 前記第1の層が  $\text{InAlGaN}$  層、前記第2の層及び前記第3の層が  $\text{GaN}$  層であることを特徴とする請求項4記載の半導体発光素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体発光素子及びその製造方法に関し、特に、 $\text{InAlGaN}$  系半導体から構成される半導体発光素子及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】  $\text{InAlGaN}$  系半導体はその光学遷移が直接遷移型であることから高効率発光再結合が可能であり、またその遷移エネルギーも2~6.2 eVと広い

ことから、短波長半導体レーザあるいは高輝度可視LEDなどの高効率発光素子材料として開発が行われている。特にLED開発においては、これまで紫色から緑色波長領域で高効率発光が得られていないことから  $\text{InAlGaN}$  系半導体への期待は高くなっている。

【0003】  $\text{InAlGaN}$  系半導体は、 $\text{GaN}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{InN}$ 等の基本構成2元半導体の組み合わせにより構成されるが、その中でも  $\text{GaN}$  についての開発が盛んに行われている。

10 【0004】  $\text{GaN}$  は、融点が  $1700^\circ\text{C}$  以上と高く、また成長温度における窒素の平衡蒸気圧も極めて高いことから、バルク単結晶の成長は困難であり、そのため、単結晶成長にはハイドライド気相成長 (HVPE) 法や有機金属気相成長 (MOCVD) 法が主として用いられ、特にMOCVD法により、 $\text{GaN}$  に  $\text{In}$  あるいは  $\text{Al}$  を混ぜた  $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$  や  $\text{Al}_y \text{Ga}_{1-y} \text{N}$  の3元混晶が得られている。

20 【0005】 これら材料のヘテロ接合を用いれば発光効率の向上が可能となり、さらに、注入キャリアの閉じ込めや光の閉じ込めに有効なダブルヘテロ構造を形成することにより、高輝度LEDや短波長LDを実現することができる。

【0006】 また、特に  $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$  は、その  $\text{In}$  組成比  $x$  を変化させることによりバンドギャップエネルギーを  $\text{GaN}$  の3.4 eVから  $\text{InN}$  の2 eVまで変えることができるので、可視の発光素子用の活性層としても用いることができる。

## 【0007】

30 【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記  $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$  の3元混晶には以下のような問題点があった。

【0008】 上記3元混晶は  $\text{GaN}$  と  $\text{InN}$  の組み合わせで構成することができるが、 $\text{GaN}$  は結晶品質を高めるために  $1000^\circ\text{C}$  以上の成長温度を必要とするのに対し、比較的蒸気圧の高い  $\text{In}$  を含む  $\text{InN}$  は上記  $\text{GaN}$  の成長温度よりも低い温度で成長させなければならない。

40 【0009】 このため、 $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$  の成長においても  $\text{In}$  組成  $x$  を比較的高く制御するためには成長温度を  $\text{GaN}$  よりも低くする必要がある (Appl. Phys. Lett. 59, 2251 (1991))。

【0010】 これに対し、 $\text{AlGaIn}$  の成長では  $\text{GaN}$  と同等の高い成長温度で成長が可能である (Appl. Phys. Lett. 64, 1535 (1994))。

50 【0011】 従って、例えば  $\text{GaN}$  あるいは  $\text{AlGaN}$  クラッド層で  $\text{InGaIn}$  活性層を挟み込んだダブルヘテロ構造では成長時にその界面で成長温度を変える必要がある。ところが、このような方法によると、 $\text{InGaIn}$  成長後の再昇温によって  $\text{InGaIn}$  層の表面から蒸気圧の高い  $\text{In}$  の蒸発が起り、 $\text{InGaIn}$  層の品質の劣化や

クラッド層との界面の劣化につながり、引いては素子特性の変化や劣化につながってしまうのである。

【0012】本発明は上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、InGa<sub>N</sub>上に該InGa<sub>N</sub>よりも成長温度が高いGa<sub>N</sub>あるいはAlGa<sub>N</sub>を積層したヘテロ構造の形成において、InGa<sub>N</sub>の組成や膜厚などの特性を安定に積層することができ、かつInGa<sub>N</sub>を活性層とした半導体発光素子及びその製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は、基板上に組成式In<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-x-y</sub>N (0 ≤ X ≤ 1, 0 ≤ Y ≤ 1) で表される材料で構成された複数の層を順次積層して成る半導体発光素子であって、少なくとも、組成式In<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-x-y</sub>N (0 < X ≤ 1, 0 ≤ Y ≤ 1) で表される材料で構成された第1の層上に組成式In<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-x-y</sub>N (0 ≤ X ≤ 1, 0 ≤ Y ≤ 1) で表される材料で構成された第2の層が積層されている半導体発光素子において、前記第1の層と前記第2の層の間には、組成式In<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-x-y</sub>N (0 ≤ X ≤ 1, 0 ≤ Y ≤ 1) で表される材料で構成された第3の層を有することを特徴とする。

【0014】上記構成によれば、第1の層上に熱的に比較的安定な第3の層を積層したので、成長温度の高い上層の積層を行う場合にも第1の層からのInの蒸発が抑制され、これにより、第1の層のIn組成や膜厚などの特性を変化させることなくヘテロ接合を形成することができる。ここで、第3の層は、第1の層からInが蒸発

GaN	103	.....	2.00 μm、1050℃
InAlGa <sub>N</sub>	105	.....	1.00 μm、800℃
GaN	107	.....	0.05 μm、800℃
GaN	109	.....	0.50 μm、1050℃

次に、本発明の特徴である再昇温保護Ga<sub>N</sub>層107について説明する。

【0020】Ga<sub>N</sub>系半導体は成長温度によりその結晶形状が異なり、例えばここで成長温度が1050℃と高温での成長では単結晶化した層が得られるが、800℃と比較的低温での成長ではアモルファス状あるいは結晶の一部がアモルファス化した層が成長される。従って、Inを含むGa<sub>N</sub>系半導体の成長では、そのInの蒸気圧が比較的高いため低温での成長に強いことから、完全な単結晶を得ることは難しい。

【0021】しかしながら、上記で示した本発明に係る構造のように、InAlGa<sub>N</sub>層105とGa<sub>N</sub>層109の間に再昇温保護Ga<sub>N</sub>層107を形成することにより、InGa<sub>N</sub>系の半導体の完全な単結晶を得ることが可能となる。

【0022】図2は、図1で示した積層構造の2次イオン質量分析によるInの膜厚方向の濃度プロファイルの測定結果である。ここでは比較のため再昇温保護Ga<sub>N</sub>

しないように、第1の層及び第2の層の成長温度よりも低い温度で形成することが必要である。

【0015】例えば、InAlGa<sub>N</sub>層上にそれより成長温度の高い単結晶Ga<sub>N</sub>層を積層するヘテロ結合の作製において、InAlGa<sub>N</sub>層の直上にそれと同じ成長温度あるいは単結晶Ga<sub>N</sub> (またはAlGa<sub>N</sub>) 層の成長温度よりも低い成長温度でGa<sub>N</sub> (またはAl<sub>N</sub>、AlGa<sub>N</sub>) 層を成長させた後、高温成長温度による単結晶Ga<sub>N</sub>層の成長を行うのである。

10 【0016】なお、InAlGa<sub>N</sub>層を発光素子の発光層として用いる場合には、第3の層の膜厚はInAlGa<sub>N</sub>層の膜厚よりも薄くし、またGa<sub>N</sub>層の導電型はこの上部に積層する単結晶Ga<sub>N</sub>層の導電型と同じにすることが望ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を用いて説明する。

【0018】図1は本発明の実施の形態に係るInAlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>系積層構造の断面図である。

20 【0019】図1において、本発明の実施の形態に係るInAlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>系積層構造は、サファイア基板101の一主面上にGa<sub>N</sub>層103、InAlGa<sub>N</sub>層(第1の層)105、本発明の特徴である再昇温保護Ga<sub>N</sub>層(第3の層)107、Ga<sub>N</sub>層(第2の層)109が順次積層して構成されている。これらの層はMOCVD法を用いて積層し、それぞれの層の膜厚、成長温度は以下の通りである。

【表1】

GaN	103	.....	2.00 μm、1050℃
InAlGa <sub>N</sub>	105	.....	1.00 μm、800℃
GaN	107	.....	0.05 μm、800℃
GaN	109	.....	0.50 μm、1050℃

層107を積層していないサンプルに対する同測定結果を重ねて示す。

【0023】再昇温保護層Ga<sub>N</sub>107が無いサンプルのIn濃度プロファイルではInAlGa<sub>N</sub>層105の膜厚に対応する厚さだけInのプロファイルが見られず、InAlGa<sub>N</sub>層105が薄くなっていることがわかる。また、同サンプルでは表面に近い方のプロファイルが低下しており膜厚方向に濃度分布があることがわかる。これはInAlGa<sub>N</sub>層105上に高温成長Ga<sub>N</sub>層109を積層するために成長温度を800℃から1050℃に変える必要があり、このプロセス中にInの濃度、分布が変化したものである。つまり、InAlGa<sub>N</sub>105を積層した後、V族原料であるNH<sub>3</sub>の雰囲気中で成長温度を変えるプロセスを行っているが、蒸気圧の高いInがこの間に蒸発してしまい、また表面に近い程その効果が大きいことにより、膜厚の低下および濃度分布が表われるのである。

50 【0024】これに対し、再昇温保護Ga<sub>N</sub>層107を

積層した本実施の形態に係る積層構造ではこのようなInAlGa<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>の膜厚やIn濃度の変化は見られず、再昇温保護Ga<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>層107が再昇温によるIn蒸発を効果的に防いでいることが分かる。

【0025】ここではInAlGa<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>層上へのGa<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>層の積層構造作成について示したが、Inを含むGa<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>系半導体（例えばInGa<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>、InAl<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>）上への積層構造作製においては同様のIn組成や膜厚の変化が見られるため、上記再昇温保護層を積層することは非常に有効である。

n-GaNコンタクト層	303……4.00μm, 1050℃
n-InAlGa <sub>0.1</sub> N <sub>0.9</sub> クラッド層	305……1.00μm, 1050℃
undoped-InGa <sub>0.1</sub> N <sub>0.9</sub> 活性層	307……0.10μm, 800℃
p-GaN再昇温保護層	309……0.05μm, 800℃
p-InAlGa <sub>0.1</sub> N <sub>0.9</sub> クラッド層	311……1.00μm, 1050℃
p-GaNコンタクト層	313……0.50μm, 1050℃

【0028】なお、電流注入用の電極315および317はそれぞれn-GaNコンタクト層303およびp-GaNコンタクト層313上の一部に形成されている。

【0029】本構造が従来構造と異なる点はInGa<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>活性層307上にp-GaN再昇温保護層309を積層した点である。

【0030】p-GaN再昇温保護層309が積層されていない従来構造のLEDでは、その発光特性はp-InAlGa<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>クラッド層311の積層する際の再昇温の影響でInGa<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>活性層の膜厚およびIn組成の分布が大きくなり、そのため、発光効率の低下および発光波長のばらつき、あるいは発光スペクトルのブロード化が起こっていた。

【0031】これに対し、図3に示すLED構造では、p-InAlGa<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>クラッド層311を積層する際に必要な再昇温によってもp-GaN再昇温保護層309の存在によりInGa<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>活性層の結晶特性変化は起こらなかった。

【0032】また、図3に示すLED構造を用い、InGa<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>活性層307のIn組成比Xを0から0.6まで変化させることにより可視光として紫色から緑色波長までの発光が確認でき、組成の変化により発光波長制御が可能であると共に狭発光スペクトルが実現できた。

【0033】なお、本発明は上述した実施例に限定されるものではない。実施例では再昇温保護膜としてGa<sub>0.1</sub>Nを用いたが、AlGa<sub>0.1</sub>NやInAlGa<sub>0.1</sub>Nによって構成しても同様の効果が得られる。また、その成長温度についてもInGa<sub>0.1</sub>N活性層と同じ温度で積層したが、InGa<sub>0.1</sub>N活性層の結晶特性に影響を与えない温度であれば同様の効果が得られる。さらにその膜厚についても上述の実施例で示した限りではなく、保護層として十分な厚さでありかつ活性層よりも薄く構成されていれば効果に変化はない。また、実施例ではIn混晶上に窒化カリウム系半導体を積層する場合について示したが、昇温プロ

【0026】次に、本発明の実施の形態に係るInAlGa<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>/Ga<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>系積層構造を実際のLEDに用いた場合について説明する。図3は、本発明の実施の形態に係るInAlGa<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>/Ga<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>系積層構造を用いたLEDの概略断面構造を示す図である。

【0027】図3において、このLEDの構成層は、サファイア基板301上に積層され、それぞれの膜厚および成長温度は以下の通りである。

【表2】

303……4.00μm, 1050℃
305……1.00μm, 1050℃
307……0.10μm, 800℃
309……0.05μm, 800℃
311……1.00μm, 1050℃
313……0.50μm, 1050℃

セスが半導酸化膜や金属等の積層においても本発明は効果的である。また、本発明は発光ダイオードに限らずレーザに適用することも可能である。さらに、GaAs<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>系、GaP<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>系半導体により構成することも可能である。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施可能である。

【0034】

【発明の効果】上述したように本発明によれば、Inを含む窒化ガリウム系半導体の上部にその成長温度よりも高い成長温度の半導体層あるいは酸化膜や金属等を積層する場合において、上記窒化ガリウム系半導体の直上に再昇温保護層を設けることにより、上記窒化ガリウム系半導体のIn組成等の結晶特性を変化させることなく積層構造を構成することができる。

【0035】また、本発明によれば、発光波長の制御を容易に行うことができ、発光特性が安定したLEDを構成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係るInAlGa<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>/Ga<sub>0.1</sub>N<sub>0.9</sub>系積層構造の断面図である。

【図2】図1で示した積層構造の2次イオン質量分析によるInの膜厚方向の濃度プロファイルの測定結果を示す図である。

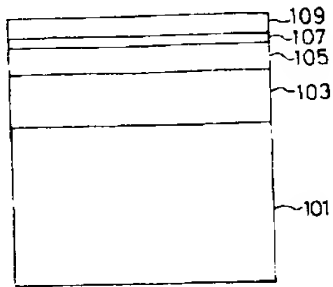
【図3】図1で示した積層構造を用いたLEDの概略断面構造を示す図である。

【符号の説明】

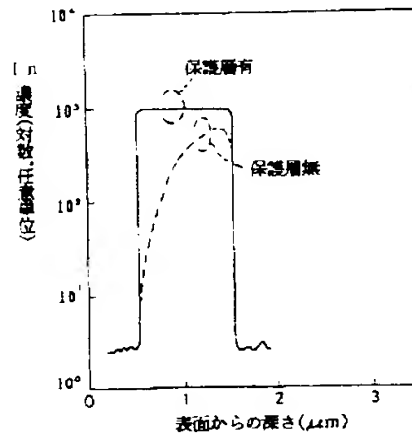
101、301	サファイア基板
103、109	GaN層
105	InAlGa <sub>0.1</sub> N <sub>0.9</sub> 層
107	再昇温保護Ga <sub>0.1</sub> N <sub>0.9</sub> 層
303	n-GaNコンタクト層
305	n-InAlGa <sub>0.1</sub> N <sub>0.9</sub> クラッド層
309	p-GaN再昇温保護層
311	p-InAlGa <sub>0.1</sub> N <sub>0.9</sub> クラッド層

313 p-GaNコンタクト層

【図1】



【図2】



315、317 電流注入用の電極

【図3】

